Ueber die Darstellung

der

Metalle der Cergruppe

durch

Schmelzelektrolyse.

Mit 4 Tafeln.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Königl. bayer. Technischen Hochschule zu München

vorgelegt von

Ludwig Weiss
aus München.

Leipzig 1902.

Ueber die Darstellung

der

Metalle der Cergruppe

durch

Schmelzelektrolyse.

Mit 4 Tafeln.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Königl. bayer. Technischen Hochschule zu München

vorgelegt von

Ludwig Weiss

aus München.

Leipzig 1902.

„Von der Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation".

Referent: Prof. Dr. **Wilh. Muthmann.**
Koreferent: Prof. Dr. **A. Lipp.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0088

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Wilh. Muthmann, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, für seine äusserst werthvollen Rathschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen. Desgleichen bitte ich Herrn Privatdocenten Dr. Hans Hofer für seine jederzeit thatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank entgegen nehmen zu wollen.

Der Verfasser.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

I. Versuche mit Kryolith 14

II. Versuche mit Chlorblei 18

III. Darstellung des metallischen Cers 20

IV. Darstellung des metallischen Neodyms 26

V. Darstellung von Legierungen der Ceritmetalle untereinander und mit anderen Metallen 30

VI. Apparat zur Darstellung grösserer Mengen der Ceritmetalle 33

VII. Gewinnung des Cer- und Neodymmaterials für die Elektrolysen 38

a) Aufschliessung unlöslicher Oxyde und Phosphate . . 38

b) Das Neodymmaterial 45

Beilagen . . . . . Tafel I—IV.

Ueber die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse.

Die im Nachfolgenden beschriebene Arbeit bezweckte, eine möglichst bequeme und ausgiebige Methode zur Herstellung der Metalle der Cergruppe aufzufinden. Es erschien dieselbe besonders deshalb interessant, weil über die chemischen Eigenschaften dieser Elemente noch sehr wenig bekannt ist, was seinen Grund darin hat, dass es bis jetzt an einer brauchbaren Methode zur Darstellung in grösserem Maassstabe vollkommen fehlt. Der einzige Weg, welcher Erfolg versprach, ist die Elektrolyse geschmolzener Salze; aber dieses wichtige Hülfsmittel der anorganischen Chemie, welches der Technik bei der Herstellung von Aluminium und Magnesium unschätzbare Dienste leistet, hat sich in den wissenschaftlichen Laboratorien noch nicht recht eingebürgert. Die Ursache ist leicht einzusehen: die Literatur über Schmelzelektrolyse ist eine recht dürftige, und Apparate, welche ein bequemes Arbeiten gestatten, sind bis jetzt überhaupt noch nicht beschrieben worden. Die alten Bunsen'schen Apparate sind nur für ganz schwache Ströme bis höchstens 4—5 Amp. berechnet und sehr complicirt in der Construction; das Arbeiten mit denselben erfordert grosse Geduld und viel Geschick und dabei ist das Resultat

wegen der geringen Haltbarkeit der zu verwendenden Diaphragmen aus Thon ein sehr zweifelhaftes, wie man sich bei einigen Versuchen überzeugen kann.

Auch die Borchers'schen[1]) Apparate erwiesen sich für den gedachten Zweck als unbrauchbar; dieselben sind zu wenig compendiös, erfordern sehr grosse Mengen von Material und sind unbequem zu handhaben.

Es war daher nothwendig, Vorrichtungen zu construiren, welche diese Uebelstände nicht zeigen und sich von den bis jetzt beschriebenen namentlich dadurch unterscheiden, dass sie das Arbeiten mit relativ kleinen Substanzmengen gestatten und ausserordentlich leicht zu bedienen sind. Was das Hauptziel anbelangt, so ist die Darstellung von Cer sowie von Neodymmetall in vollkommen befriedigender Weise gelungen; auch das Lanthan wurde schon in grösseren Mengen dargestellt, so dass diese bisher so schwer zugänglichen Metalle nunmehr auf sehr bequeme Weise und in beliebigen Quantitäten erhalten werden können.

Wenn die zu beschreibenden Apparate für den Elektrochemiker vielleicht auch nichts principiell Neues darbieten, so glaube ich doch, einer Reihe von Fachgenossen durch Beschreibung der angewendeten Methoden einen Dienst zu erweisen; ist es doch ausserordentlich schwierig, mit den bisher beschriebenen Hülfsmitteln selbst einfache Schmelzelektrolysen, wie z. B. die Darstellung von Aluminium aus Kryolith, im Laboratorium auszuführen.

Die Stromquellen, welche im hiesigen Laboratorium zur Verfügung stehen und auf welche also bei der Construction der Apparate Rücksicht genommen werden musste, sind folgende:

Eine Gleichstromdynamomaschine von 8100 Watt mit einer Maximalstromentnahme von 125 Amp.; ferner eine kleinere Maschine von 2400 Watt mit 30 Volt und 80 Amp. resp.

[1]) D. G. M. 31994 und 35780. Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894, 361 und Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, 40.

60 Volt und 40 Amp. Stromentnahme. Die beiden Maschinen können parallel geschaltet werden, so dass ein Strom von insgesammt 200 Amp. bei bis zu 30 Volt Spannung zur Verfügung steht. Zu Erhitzungszwecken diente eine Wechselstromdynamo von 1500 Watt in Verbindung mit einem Transformator für beliebige Spannungen.

Die Regulirung der Stromstärken wurde mit einem aus Kohlenstäben construirten Widerstand von insgesammt 3 Ohm bewerkstelligt, der in 17 Abtheilungen eingetheilt war; von diesen konnten die letzten fünf mit 125 Amp., die übrigen mit der Hälfte belastet werden.

Apparate.

Wenn es sich darum handelt, aus einem geschmolzenen Elektrolyten das Metall abzuscheiden, so ist die erste und eine der wichtigsten Fragen diejenige, *wie die betreffende Substanz zusammengeschmolzen werden muss und wie der Schmelzfluss am besten im feuerflüssigen Zustande zu erhalten ist.* Diese beiden Punkte bilden die Hauptschwierigkeiten bei jeder derartigen Elektrolyse, die deshalb besonders ins Gewicht fallen, weil die Temperatur des Schmelzflusses genügend hoch sein muss, um die abgeschiedenen Metalle sofort zu einem Regulus zusammenzuschmelzen. Wie bekannt, kann man bei der Schmelzung nach zwei Methoden vorgehen, nämlich durch Wärmezufuhr von aussen und durch Erhitzung von innen heraus unter Zuhülfenahme von elektrischer Energie. Die erste Methode, welche von Bunsen, Moissan und theilweise auch von Borchers angewandt wurde, wurde sehr schnell verlassen und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil sich kein Tiegelmaterial finden lässt, das bei den anzuwendenden Temperaturen mit der Schmelze und mit dem zu erzeugenden Metall nicht reagirt. Es wurde also ausschliesslich elektrische Erhitzung angewendet; auch hier kommen wieder zwei Methoden in Betracht, die Erhitzung mit Lichtbogen und die mit Widerstandsstäbchen, von welchen in fast allen Fällen die letztere

gewählt werden musste, weil die verwendeten Materialien bei der Hitze des Lichtbogens natürlich verdampft wären. Bei den ersten Versuchen wurde nur das Einschmelzen des Elektrolyten mit Hülfe von Widerstandsstäbchen ausgeführt und bei der Metallabscheidung selbst die Temperatur durch den elektrolysirenden Strom auf der nöthigen Höhe gehalten. Später wurden auch Vorrichtungen getroffen, die erlaubten, während des ganzen Verlaufes der Operation die Temperatur mit Hülfe von Glühstäbchen beliebig zu reguliren.

Als Elektrodenmaterial hat sich am besten Kohle bewährt und zwar dienten bei allen Versuchen reine, homogene Bogenlampenstäbe, wie sie im Handel zu haben sind. Bei diesem Material wirkt allerdings das Auftreten von Rissen, namentlich an der Anodenkohle, manchmal recht störend, indessen ist es nicht gelungen, etwas Besseres zu finden.

Ein Auftreten von Carbid an der Kathode in grösserer Menge konnte selbst beim Cer, welches sehr leicht mit dem Kohlenstoff Verbindungen eingeht, niemals beobachtet werden. Eiserne Kathoden wurden in einigen Fällen bei den Ceritmetallen versucht, doch nur mit dem Erfolge, dass das erhaltene Metall eisenhaltig wurde und das in die Schmelze hineinragende Ende der Metallstifte abschmolz. Eine Kühlung der Metallkathode, wie sie Borchers vorschreibt, war nicht angängig, weil die Kathode sich dann mit einer Schicht festen Materiales überzieht, das die Stromleitung unterbricht. Als Tiegel dienten doppelwandige, aus starkem Kupferblech hergestellte Gefässe von passender Form, welche mit Wasser gekühlt wurden; dadurch bildet sich auf der ganzen inneren Tiegelwandung eine dünne Schichte erstarrter Schmelze, welche die Berührung des feuerflüssigen Elektrolyten und des geschmolzenen Metalles mit dem Material des Tiegels verhindert.

Massgebend für die Construction der Apparate musste, wie schon erwähnt, noch der Umstand sein, dass das zu verwendende Material theilweise ausserordentlich kostbar und schwierig zu beschaffen ist und daher, im Gegensatze zu Bor-

chers, mit möglichst kleinen Tiegeln zu arbeiten war. Aus einer Reihe von vorläufigen Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ging der Apparat hervor, der in Fig. 1, 2 und 3 auf Tafel I abgebildet ist und der zunächst beschrieben werden soll.

Das Schmelzgefäss (Fig. 1) ist aus 1 mm starkem Kupferblech gefertigt. Es ist nach oben und unten offen. Der cylindrische Rohrstutzen R von 2,5 cm innerem Durchmesser erweitert sich nach oben bis auf 5 cm lichte Weite; das dadurch gebildete conische Gefäss T ist von einem Kühlmantel U von 0,5 cm Weite umgeben, welcher durch ein angesetztes Röhrchen und Schlauch mit der Wasserleitung in Verbindung gesetzt wird. Das beständig zufliessende Kühlwasser wird durch ein Abflussrohr dicht unterhalb des oberen Randes des Apparates abgeführt. Die Kathode K wird durch mehrfache Umwickelung mit Asbestschnur B in dem Rohre R elastisch festgehalten, womit zugleich der Abschluss des Tiegels T nach unten erreicht ist.

Die Dicke der Anode A und der Kathode K, welch' letztere immer dünner gewählt wurde, war verschieden bei den einzelnen Versuchen. Das Glühstäbchen W hatte bei den meisten Versuchen eine Dicke von 3 mm und eine Länge von 20—22 mm; es wurde durch einfaches Aufpressen der Anode zwischen A und K festgeklemmt. Das obere Ende der Kathode K war stets von dem oberen Tiegelrande 3,5 cm entfernt, es ragte also die erstere etwa 1,5 cm über die Asbestbewickelung hinaus in den Schmelzraum hinein, wodurch verhindert wurde, dass die Schmelze mit dem Asbest in Berührung gelangte.

Die Art der Montirung des Apparates veranschaulicht Fig. 2. Das Schmelzgefäss wird von einem Träger a mittelst der Schraubenklammer b festgehalten. Durch Zwischenlage dicker Asbestpappe t ist die Isolirung desselben erreicht. Der Träger a ist verschiebbar an einer verticalen Stange c, welche durch zwei kräftige Klammern an zwei in der Mauer eingegypsten Stangen unbeweglich befestigt ist (in der Figur nicht gezeichnet). Zur weiteren Isolirung ist der Träger a in der

Klammer *d* (siehe auch Fig. 3 = Horizontalschnitt) allseitig mit Asbestpappe *e* umgeben. Schraube *s* (Fig. 3) gestattet den Träger *a* nach links und rechts zu verschieben bezw. festzuhalten, während Klammer *f* verticale Verschiebungen sowie Drehbewegungen in der Horizontalen ermöglicht.

Die Kathode *K* ist an einem ganz ähnlich construirten Träger *g* mittelst der Schraube *h* und des metallenen Klemmfutters *i* befestigt. Das andere Ende des Trägers *g*, der natürlich gegen *c* ebenso wie *a* isolirt ist, wird mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden.

Was die Anode anbelangt, so muss dieselbe während der ganzen Dauer der Operation in verticaler Richtung leicht beweglich sein; ausserdem ist es nöthig, dass die für die Bewegung der Anode dienende Vorrichtung von der Seite aus zugänglich ist, dass man nicht etwa die Hand fortwährend über der roth- bis weissglühenden Schmelze zu halten braucht. Der Anodenhalter *k*, der durch die Spindel *m* auf- und abwärts bewegt werden kann, wird zu diesem Zwecke durch die beiden Rundstäbe *l l* zwangläufig geführt. Befestigt ist dieser Hebemechanismus durch zwei in den Klammern *n n* angezogenen kurzen, etwa 15 cm langen Stäben, welche andererseits bei *p p* an einer der beiden Führungsstangen angeschraubt sind. Die Stromzuführung geschieht an dem einen dieser beiden Halter (hinter der Klammer *n*) vermittelst einer gewöhnlichen Klemmschraube. Wie man sieht, ist der Anodenhalter *k* nicht gegen die Stange *e* isolirt, wohl aber, wie bereits bemerkt, die beiden anderen Halter *a* und *g*.

Um den eben beschriebenen Apparat auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, wurden mit demselben eine Reihe Elektrolysen mit leicht zugänglichen Materialien ausgeführt, die hier zunächst beschrieben werden sollen.

I. Versuche mit Kryolith.

Der Apparat wurde, wie Fig. 2 es zeigt, montirt, als Kathode ein Kohlenstab von 13 mm Dicke, als Anode ein solcher

von 16 mm verwendet. Die Enden der Elektroden und des Glühstäbchens müssen sorgfältig eben abgefeilt sein, damit guter Contact vorhanden ist. Man lässt den Raum *u* nunmehr vom Kühlwasser durchfliessen und füllt den Schmelzraum *T* mit reinem gepulverten Kryolith an. Der Stromkreis wird geschlossen und der Regulirwiderstand so eingestellt, dass ein Strom von 40 Amp. circulirt; dabei tritt eine Spannung von 10—12 Volt auf. Das Widerstandsstäbchen *W* geräth sofort ins intensivste Weissglühen und es beginnt das Zusammenschmelzen des Kryoliths. Durch Nachtragen vom Material und Einstossen desselben in den um das Glühstäbchen sich bildenden Hohlraum vermittelst eines dünnen Kohlestäbchens wird der Tiegel nach und nach gefüllt. Um vorzeitiges Abbrennen des Glühstäbchens zu verhindern, muss continuirlich Material nachgetragen werden. Nach etwa zehn Minuten ist der Tiegel vollkommen mit einer wasserklaren, leicht beweglichen Flüssigkeit erfüllt, deren Temperatur etwa 1000° betragen dürfte. Den Zufluss des Kühlwassers regulirt man so, dass das abfliessende Wasser etwa 25—30° warm ist, was man von Zeit zu Zeit controliren muss.

Die Schicht von erstarrtem Kryolith, welche den Kupfertiegel zu schützen hat, die man übrigens mit dem Auge kaum wahrnimmt, ist dann genügend dick. Die Schmelzoperation kann man in der geschilderten Weise unbedenklich ausführen und den Tiegelinhalt weit über den Schmelzpunkt des Kupfers hinaus erhitzen, obwohl es für den Zuschauer zunächst einen verblüffenden Eindruck macht, den kleinen, aussen eiskalt sich anfühlenden Kupfertiegel mit einer intensiv glühenden Schmelze angefüllt zu sehen. Bei mehr als 100 Versuchen ist niemals ein ernstlicher Unfall vorgekommen.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass der Tiegel inwendig hart, die Aussenwand der Kühlvorrichtung dagegen weich gelöthet ist. Das letztere geschah absichtlich aus Gründen der Sicherheit, um ein sofortiges Abschmelzen der äusseren Theile herbeizuführen für den Fall, dass die Wasserkühlung aus irgend

einem Grunde nicht functionirte. Diese Vorsichtsmassregel bewährte sich aufs Beste, als einmal vergessen wurde, vor Beginn des Einschmelzens den Wasserhahn aufzudrehen. Es war nichts weiter nöthig, als den Kühlmantel frisch anzulöthen, um den Apparat wieder gebrauchsfähig zu haben.

Ist der Kryolith völlig geschmolzen, so gilt es, das Glühstäbchen zu entfernen. Zu diesem Zwecke hebt man durch Drehen der Kurbel *u* (Fig. 2) mit der linken Hand die Anode einige Millimeter in die Höhe und stösst gleichzeitig mit der anderen Hand mit dem vorher zum Nachfüllen von Material benutzten Einfüllstabe den Kohlenstift zwischen den Elektroden heraus. Derselbe steigt, wenn die Schmelze gut gelungen und dünnflüssig war, sogleich an die Oberfläche der Schmelze und wird fortgenommen.

Nun beginnt die Elektrolyse, bei der folgende Erscheinungen bemerkenswerth sind. Zunächst ändern sich mit dem Entfernen des Glühstäbchens die Stromverhältnisse in auffallender Weise; die Stromstärke sinkt momentan auf 8—10 Amp., während die Spannung von 12 Volt auf 60—65 Volt hinaufgeht. Diese Erscheinung ist dem Umstande zuzuschreiben, dass bei der Kryolithelektrolyse die Anode von der Schmelze vollkommen unbenetzt bleibt, ungefähr so wie Glas von reinem Quecksilber. Der Uebergang des Stromes von der Anode in die Schmelze erfolgt durch unzählige, winzig kleine Lichtbogen, die ein eigenartiges Leuchten in der Umgebung der Anode und ein singendes Geräusch hervorbringen. Das an der Anode entstehende Fluor geht nicht als solches fort, sondern verbindet sich mit dem Kohlenstoff; die Gase entweichen ohne jede Blasenbildung. Der Geruch derselben ist im Anfange der Elektrolyse stechend und erinnert an Flusssäure. Die beim Durchgang des Stromes durch den Elektrolyten freiwerdende Wärme genügt, um letzteren geschmolzen zu erhalten; am höchsten ist die Temperatur in der Umgebung der Anode wegen des enormen Spannungsgefälles zwischen Kohle und Elektrolyt. Versuche, ein Benetzen der Anode herbeizuführen, wodurch der Strom

besser ausgenützt werden könnte, wurden bisher noch nicht gemacht.

Nachdem die Elektrolyse einige Zeit im Gange war, bemerkt man ein Sinken des Flüssigkeitsspiegels; man trägt alsdann neues Material nach, bis der Tiegel wieder fast bis zum Rande gefüllt ist. Wenn sich in Folge der durch das Einschmelzen bewirkten Abkühlung eine feste Decke bildet, was zuweilen vorkommt, so kann man dieselbe leicht durch folgenden Kunstgriff beseitigen: Man berührt mit einem 5 mm dicken und 20 cm langen Kohlenstäbchen einerseits die Metallfassung der Anode, anderseits die zu entfernende Decke. In Folge der hohen Spannung tritt an der Kruste ein Lichtbogen auf, welcher dieselbe glatt wegschmilzt.

Das an der Kathode ausgeschiedene Metall wächst in die Schmelze hinein und kommt nach einiger Zeit — bei den angegebenen Stromverhältnissen und Dimensionen des Tiegels nach etwa einer Stunde — der positiven Kohle so nahe, dass kurzschlussartige Erscheinungen auftreten. Man muss also das Ampèremeter immer genau beobachten und beim plötzlichen Ansteigen der Stromstärke die positive Kohle in die Höhe schrauben. Schliesslich kommt ein Zeitpunkt, an dem man, um Kurzschluss zu vermeiden, die Anode aus der Schmelze vollständig herausziehen muss, in welchem Falle der Versuch beendigt ist.

Man lässt sodann unter stärkerem Wasserzufluss abkühlen, entfernt den Tiegel aus seiner Fassung, kehrt ihn um und kann dann durch einen leichten Druck auf die Kathodenkohle die erstarrte Schmelze bequem herausbringen.

Hat man genau nach obiger Vorschrift gearbeitet und war der angewendete Kryolith frei von Silicaten, so findet man beim Zerschlagen der Schmelze das Aluminium gewöhnlich in einer compacten Kugel von absoluter Reinheit vor, die die Kathode oben berührt. An der Berührungsstelle findet sich eine ganz dünne Schicht von gelbem Aluminiumcarbid, dessen Menge kaum einige Milligramm beträgt.

Was die Ausbeute betrifft, so ist dieselbe fast quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz; bei dreistündiger Dauer der Elektrolyse wiegt die erhaltene Aluminiumkugel 9—10 g und hat einen Durchmesser von etwa 1,5—2 cm. Die Energieausbeute ist wegen der angewendeten sehr hohen Spannung naturgemäss eine kleine; auf technische Verhältnisse lässt sich also der Versuch, wie er hier beschrieben ist, nicht übertragen. Es war bei diesen Laboratoriumsversuchen auch gar nicht beabsichtigt, das Aluminium mit möglichster Oekonomie abzuscheiden.

Ist man, wie dies im hiesigen Laboratorium der Fall ist, in der Lage, die Stromquelle ohne Weiteres in höherem Maasse zu beanspruchen, so kann man die Zeitdauer der Elektrolyse dadurch abkürzen, dass man die Oberfläche der positiven Kohle entsprechend vergrössert, wodurch der innere Widerstand verringert wird. Von vornherein eine dickere Anode zu nehmen ist nicht angängig, da in diesem Falle wegen der starken Wärmeableitung das Einschmelzen nicht gelingt.

Man kann sich dann durch folgende Einrichtung helfen, die in Fig. 4 abgebildet ist. Ein 3 cm dicker und 9 cm langer Kohlenstab r wurde so durchbohrt, dass die Anode A hineinpasste und mittelst der Fassung w an einer Gleitschiene v leitend so befestigt, dass ein bequemes Auf- und Abschieben ermöglicht war. Die Schraube q an der Anodenstange erlaubt diese umhüllende Kohle in jeder Lage festzuhalten. Hat man nach oben beschriebener Methode das Einschmelzen vollendet und das Widerstandsstäbchen entfernt, so senkt man die dickere Kohle r in die Schmelze hinein. Es steigt die Stromstärke auf 25 Amp., wodurch die Metallabscheidung entsprechend $2^1/_2$ Mal schneller erfolgt. Da das Spannungsgefälle sich nicht ändert, so bleibt die Energieausnützung dieselbe wie im vorigen Falle.

II. Versuche mit Chlorblei.

Die Elektrolyse von Chlorbrei ist naturgemäss leichter auszuführen, als die von Kryolith, weil sowohl das Ausgangs-

material als auch das zu erwartende Metall einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, dann auch das Aequivalentgewicht des Bleies ein elfmal höheres ist als das des Aluminiums.

Das Einschmelzen des Materials und das Herausnehmen des Glühstäbchens erfolgt in derselben Weise, wie oben beschrieben, geht aber viel schneller vor sich, denn die Schmelze braucht nur bis zur dunklen Rothgluth erhitzt zu werden.

Eine Aenderung in den Stromverhältnissen bemerkt man nach dem Entfernen des Glühstäbchens nicht; schon während des Einschmelzens nimmt die Stromstärke langsam zu, weil das geschmolzene Chlorblei auch an der Leitung theilnimmt und gleichzeitig elektrolysirt wird. Am besten hält man nach dem Entfernen des Glühstäbchens mit Hülfe des Widerstandsapparates die Stromstärke auf 30—35 Amp. bei 8—10 Volt Spannung.

Dass die Spannung in diesem Falle so ausserordentlich viel kleiner ist, als bei der Kryolithelektrolyse, rührt davon her, dass das geschmolzene Chlorblei die Anodenkohle vollständig benetzt und deshalb die enorme Spannungsdifferenz zwischen positiver Kohle und Schmelze fortfällt. Das Chlor, welches sich bei der hohen Stromstärke in grosser Menge entwickelt, entweicht unter starker Blasenbildung. Es ist selbstverständlich, dass man für guten Abzug der Gase zu sorgen hat; alle Versuche wurden daher unter einem 1 m über dem Tische befindlichen Glasdache ausgeführt; in dieses war ein 30 cm weites, ins Freie mündendes Eisenrohr eingesetzt, durch das die Gase mit Hülfe eines kräftigen Ventilators abgesaugt wurden.

Das ausgeschiedene Blei umhüllt den in die Schmelze hineinragenden Theil der Kathode vollständig, die Elektrolyse verläuft sehr glatt und man kann in kürzester Zeit einen die untere Hälfte des Tiegels fast ganz ausfüllenden Bleiklumpen erhalten. Wegen der kurzen Dauer der Elektrolyse eignet sich dieser Versuch als Vorlesungsexperiment, sowie als erstes Uebungsbeispiel auf diesem Gebiete beim praktischen Labora-

toriumsunterricht in der Elektrochemie. Man erhält in einer Viertelstunde etwa 25—30 g metallisches Blei.

III. Die Darstellung des metallischen Cers.

Bis jetzt galt die Herstellung grösserer Mengen metallischen Cers als eine sehr schwierige Operation. Es ist mir nicht bekannt, dass dieselbe seit den Arbeiten von Bunsen bezw. Hillebrand und Norton[2]) in einem wissenschaftlichen Laboratorium durchgeführt wurde und die von den chemischen Fabriken in den Handel gebrachten Präparate liessen einerseits in Bezug auf Reinheit oft manches oder alles zu wünschen übrig, andererseits sind die Preise dafür so enorme (acht bis zehn Mark pro Gramm), dass eine eingehende Untersuchung fast illusorisch gemacht wurde. Es wurde daher diesem Gegenstande besondere Aufmerksamkeit zugewendet, so dass es nach einer Reihe von Versuchen in der That gelang das Verfahren so auszubilden, dass die Herstellung des Cermetalls aus seinem Chloride keine grössere Schwierigkeit bereitet als diejenige des Aluminiums und des Bleis.

Was zunächst die Herstellung des wasserfreien Cerchlorürs, $CeCl_3$, anbetrifft, das sich bis jetzt als einzig brauchbares Ausgangsmaterial erwies, so soll darauf in einem besonderen Abschnitte am Schlusse dieser Abhandlung zurückgekommen werden. Es sei hier nur kurz bemerkt, dass zur Herstellung des wasserfreien Cerchlorürs nach der alten Bunsen'schen Angabe die salzsaure Lösung mit Chlorammonium eingedampft, bis zur Entfernung des Wassers getrocknet und das Chloramammonium durch gelindes Glühen in einer Platinschale verjagt wurde. Da das so erhaltene Chlorür äusserst hygroskopisch ist, wurde es immer noch heiss in Rundkolben eingefüllt, welche durch mit Phosphorpentoxydröhren versehenen Gummistopfen verschlossen gehalten wurden.

---

[2]) Poggendorff's Annalen 1875, **156**, 466.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparate ausgeführt, die zwar regelmässig grössere oder kleinere Mengen von Cer ergaben, aber doch einige Verbesserungen wünschenswerth machten, die zunächst beschrieben werden sollen.

Es stellte sich nämlich heraus, dass bei der Elektrolyse von Cerchlorür und auch Ceralkalichloriden sich am Boden des Tiegels sehr bald eine feste Masse bildete, die man mit einem Kohlenstäbchen deutlich fühlen konnte, sich sehr schnell vergrösserte und nach kurzer Zeit fast den halben Tiegel anfüllte. Erst oberhalb dieser festen Masse bildete sich dann geschmolzenes Cer, das in Form von Kugeln in der Schmelze eingebettet war. Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar folgender: Das bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzende Cerchlorid leitet so gut, dass die Temperatur nicht hoch genug steigt um das entstandene Metall zusammenzuschmelzen, namentlich ist gerade in der Umgebung der Kathode die Temperatur zu niedrig, da hier, in Folge der conischen Form des Gefässes, die Kühlung am intensivsten wirkt. Das Cer scheidet sich in Folge dessen als Pulver ab, welches die Eigenschaft hat, sich in der Schmelze äusserst fein zu vertheilen und die letztere so ausserordentlich leitend zu machen, dass der Strom fast wie durch ein Metall hindurchgeht und die Wärmeentwickelung so schwach wird, dass Erstarren eintritt. Erst wenn diese gut leitende Masse bis in die Nähe der Anode gelangt ist, ist die Temperatur genügend hoch, um das Metall zusammenzuschmelzen. Da unter diesen Umständen das an der Anode sich heftig entwickelnde Chlor einen Theil des Metalls wieder verbrennt, muss die Ausbeute begreiflicherweise eine unbefriedigende werden. Die Untersuchung des Tiegelinhaltes nach einer solchen Elektrolyse bestätigt dieses vollkommen: der untere Theil der Schmelze besteht aus einer pechschwarzen Masse, in der sich Metallpartikel meist nicht erkennen lassen, die aber bei starkem Zusammendrücken metallischen Glanz annimmt. In Wasser geworfen entwickelt diese Masse reinen Wasserstoff

unter Bildung von Cerhydroxyd. Erst oberhalb dieses schwarzen Gemenges findet sich dann das Metallkorn in einer muldenförmigen Vertiefung und oben ist der rein weisse, unzersetzte Elektrolyt vorhanden.

War obige Erklärung dieser Erscheinung richtig, so musste sich dieselbe eliminiren lassen durch Erhöhung der Temperatur in der Umgebung der Kathode; in der That ist dies auch mit Hülfe der in Fig. 5 abgebildeten Vorrichtung aufs beste gelungen, welche sich von der zuerst geschilderten durch folgende Aenderung unterscheidet: Zunächst wurde die Länge des Kühlmantels auf die Hälfte reducirt, so dass nur der obere Theil des Tiegels vom Wasser umspült wurde. Bei der grossen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers genügt dies, um auch im unteren Theile an der Tiegelwand eine Kruste zu bilden. Ferner wurde die Kathodenkohle so dünn gewählt, dass sie durch den verwendeten Strom von 30—40 Amp. zur Rothgluth erhitzt wurde. Am besten bewährte sich hierzu ein 9 mm dicker und 16 cm langer Kohlenstab.

Um ein zu schnelles Verbrennen dieser Kathodenkohle zu verhindern, musste sie gegen die Luft möglichst geschützt werden, was durch Bewickeln derselben mit Asbestpapier *s* und Asbestschnur *B* (Fig. 5) erreicht wurde.

Die Versuche, die mit diesem Ofen ausgeführt wurden, lieferten ein ausgezeichnetes Resultat. Beim Einschmelzen des Cerchlorides muss man möglichst schnell verfahren, damit das äusserst hygroskopische Material kein Wasser anzieht. Es empfiehlt sich, die zuerst eingetragene Portion mit verknistertem Chlorkalium-Chlornatrium zu bedecken. Doch lässt es sich selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln nicht vermeiden, dass etwas Wasser angezogen wird, was eine lebhafte Salzsäureentwickelung beim Einschmelzen zur Folge hat. Indessen scheint die Gegenwart von etwas Oxychlorür, CeOCl, welches dabei entsteht, die Elektrolyse nicht in ungünstiger Weise zu beeinflussen; das Oxychlorür löst sich in der Schmelze auf, so dass eine klare Flüssigkeit entsteht, die durch den Strom glatt zersetzt wird. Als

vortheilhaft erwies sich die Beimengung von etwas Kalium-Natriumchlorid, welches offenbar eine Secundärreaction herbeiführt und bewirkt, dass das gesammte abgeschiedene Cer zu einer einzigen schönen Kugel zusammenschmilzt.

Die Elektrolyse wird durchgeführt bei einer Stromstärke von 30—40 Amp. und einer Spannung von 12—15 Volt. Die Anode wird durch die Schmelze benetzt und die naturgemäss sehr lebhafte Chlorentwickelung erfolgt unter Blasenbildung wie beim Chlorblei beschrieben. Unangenehme Nebenerscheinungen treten auf, wenn die positive Kohle kleine Längsrisse an dem in der Schmelze befindlichen Ende bekommt, wie dies zuweilen der Fall war; alsdann tritt unter knatterndem Geräusch heftiges Spritzen ein.

Trotz der Asbestumwickelung verbrennt der aus dem Tiegel herausragende Theil der Kathodenkohle allmählich; dieselbe erhitzt sich mehr und mehr, bis zuletzt an irgend einer Stelle die Kohle durchbrennt und ein Lichtbogen entsteht, der dann den Asbest zusammenschmilzt. Dies bedeutete meist das Ende des Versuches, der jedoch immerhin zwei Stunden fortgesetzt werden konnte. Ich habe mich bis jetzt noch nicht damit befasst eine bessere Schutzvorrichtung für die Kohle zu construiren. Die Asbestgewebe des Handels eignen sich deshalb nicht recht dazu, weil sie nicht aus echtem Hornblendeasbest, sondern aus faserigem Serpentin angefertigt sind. Der letztere verliert beim Erhitzen sein Constitutionswasser, schrumpft zusammen und zerfällt.

Es wurden im Ganzen vier Versuche ausgeführt, bei denen der Tiegel mit 200 g wasserfreiem Cerchlorür und etwa 15 g bis 20 g verknistertem Kalium-Natriumchlorid beschickt wurde. Die Ausbeuten waren bei Versuch I: 23 g, III: 23 g, IV: 29 g in schönen compacten Kugeln. Bei Versuch II hatte sich das Glühstäbchen in die am Kupfertiegel befindliche Kruste festgehängt und war nicht herauszubringen, was zur Folge hatte, dass nur 12 g Metall in mehreren kleinen Kugeln erhalten wurden; das Glühstäbchen hatte als Mittelelektrode functionirt

und in directer Nähe der Kathode Chlor entwickelt, welches einen grossen Theil des abgeschiedenen Metalles wieder verbrannte.

Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Cermetalles sind Untersuchungen im Gange und soll später darüber berichtet werden. Heute soll nur das Nothwendigste bemerkt werden.

Eine Analyse des Metalls ergab fast absolute Reinheit:

1,4242 g Metall wurden in Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat verglüht. Erhalten 1,7483 g CeO_2, woraus sich ein Gehalt von 99,92 pC. Ce berechnet. Von dem Ausgangsmaterial zeigte eine concentrirte Chloridlösung in 30 cm dicker Schicht keine Spur eines Absorptionsspectrums; das Material war also frei von Didym und demnach auch von Lanthan, da letzteres beim Umkrystallisiren der Ammoniumdoppelnitrate zuerst entfernt wird. Der Wasserstoff, welcher sich beim Lösen des Metalls entwickelte, war völlig geruchlos, was die Abwesenheit von Phosphor, Kohlenstoff und Silicium beweist.

Die Eigenschaften des Metalles stimmten nahezu mit den von Hillebrand und Norton angegebenen überein. Es ist eisengrau, zeigt lebhaften Metallglanz, lässt sich mit dem Messer schneiden, ist aber bedeutend härter als Blei. Der Schmelzpunkt soll noch genauer bestimmt werden; das Umschmelzen gelingt in der Weise, dass man das zu erbsengrossen Stücken zerkleinerte Metall in über dem Gebläse geschmolzenes Kalium-Natriumchlorid einträgt. Die Glasur des Porzellantiegels wird dabei immer etwas angegriffen, wobei eine braune Substanz entsteht, welche beim Anhauchen nach Siliciumwasserstoff riecht.

Das specifische Gewicht wurde unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln an einem ganz reinen, blanken, aus einer grösseren Kugel herausgeschnittenen Stückchen von 2,0909 g durch Wägen in Chlorkohlenstoff bestimmt. Es ergab 6,786, während Hillebrand und Norton 6,628 an direct gewonnenen und 6,728 an umgeschmolzenem Material fanden.

Das ganz reine und trockne Metall wird von der Luft wenig angegriffen und behält sogar einige Stunden seinen Metallglanz, überzieht sich dann aber mit einer schwarzen Oxydschicht. Bei Berührung des blanken Metalls mit der feuchten Hand tritt diese Oxydbildung momentan ein. Wenn man die durch Elektrolyse gewonnenen Kugeln mit einer Stahlbürste sorgfältig reinigt, so kann man sie an der Luft aufbewahren. Haftet jedoch nur noch eine Spur von Cerchlorür an, so erfolgt Umwandlung in Cerihydroxyd durch Einwirkung von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Aufbewahrung unter Benzol ist also anzurathen.

Von kaltem Wasser wird es langsam, von heissem schneller unter Wasserstoffentwickelung angegriffen. Alle verdünnten Säuren, soweit es mit solchen lösliche Salze bildet, lösen es unter stürmischer Wasserstoffentwickelung.

In concentrirter Salpetersäure überzieht es sich sofort mit einer dunkelrothbraunen Haut, die jedoch die weitere Einwirkung der Säure nicht vollständig zu verhindern vermag. Diese Substanz enthält das Cer in der Ceriform und ist um so wasserärmer, je concentrirter die Salpetersäure war. Eine concentrirte Säure vom spec. Gew. 1,4 lieferte nach dreitägiger Einwirkung ein rostbraunes, amorphes Product, welches sorgfältig ausgewaschen und analysirt wurde. Dasselbe enthielt auf 97,45 pC. CeO_2 nur 2,50 pC. H_2O. Beim Glühen wurde die Substanz fast weiss und ging in reines Cerdioxyd über. Das ursprüngliche Product war, ebenso wie reines Cerdioxyd, in allen Säuren, auch in concentrirter Salzsäure, völlig unlöslich, was insofern auffallend ist, als beigemengtes Cerihydroxyd, das die braune Farbe hätte verursachen können, in Säuren sich gelöst hätte.

Auch beim Behandeln des Cermetalles mit verdünnter, etwa 30procentiger gereinigter Salpetersäure werden ungefähr 10 pC. der angewandten Menge in einen braunen Körper übergeführt, dessen Analyse auf die Formel H_2CeO_3 führte. Diese auffallende Thatsache gab Veranlassung, den in Lösung gegangenen

Theil und jenen braunen Körper gesondert zu untersuchen, da die Vermuthung nahe lag, in dem Metall wären zwei verschiedene Elemente vorhanden. Indessen gaben beide Lösungen vollkommen identische Reactionen. Von Hillebrand und Norton wird die Bildung von Cerdioxyd beim Behandeln des Metalles mit Salpetersäure nicht erwähnt. Die Beobachtung dieser beiden Chemiker, dass ihr Metall von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wurde, ist zweifellos auf die Bildung eines Dioxydhäutchens zurückzuführen.

Beim Abreiben mit einer Stahlbürste oder mit einem Schleifstein beobachtet man lebhaftes Funkensprühen, ebenso beim Ritzen mit einer Nadel, wie Hillebrand und Norton dies beschreiben.

IV. Darstellung des metallischen Neodyms.

Bei den im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Erden des Monazits und Cerits waren neben anderen Präparaten auch 160 g ausserordentlich reines Neodymoxyd erhalten worden, die benutzt wurden, um das bisher noch nicht dargestellte Neodym in metallischem Zustande zu gewinnen. Ueber Darstellung des Materials soll weiter unten berichtet werden. Es sei hier nur kurz erwähnt, dass die Schwierigkeiten bei der Gewinnung des Neodymchlorids grösser waren als diejenigen beim Cerchlorür, da es viel leichter schmelzbar ist als dieses und deshalb beim Abtreiben des Chlorammoniums möglichst niedrige Temperaturen eingehalten werden mussten. Ein naheliegender Versuch, das trockne Gemenge von Neodymchlorid und Chlorammonium direct im Ofen einzuschmelzen misslang deshalb, weil der Kohlenstoff des glühenden Widerstandsstäbchens heftig mit dem Salmiak reagirt und dieses in kürzester Zeit zerstört ist. Bei dieser Reaction scheinen Salzsäure, Wasserstoff und Cyangas zu entstehen, welche unter Zischen und Brodeln entweichen und mit mehr als 5 cm langer Flamme beim Austritt aus dem Tiegel verbrennen. Der Salmiak muss also möglichst vollständig aus dem Chlorid entfernt sein.

Es wurden im Ganzen zwei Elektrolysen ausgeführt und zwar beide in dem Kupfertiegel mit halber Kühlung (Fig. 5 Tafel I).

Das Einschmelzen geht in wenigen Minuten — viel schneller als beim Cerchlorür — von statten. Die Stromverhältnisse beim Einschmelzen waren 40 Amp. und 15 Volt; nach der Entfernung des Glühstäbchens 35 Amp. und 25 Volt.

1. Versuch. Leider verlief die erste Elektrolyse sehr unregelmässig. Die Benetzung der Anodenkohle, die im Anfange eine vollständige war, hörte bald auf und es ging in Folge dessen die Stromstärke auf 10 Amp. zurück. Durch Eintragen von neuem Material, sowie von Kalium-Natriumchlorid konnte dieser unwillkommenen Erscheinung zwar vorübergehend abgeholfen werden, doch schwankte die Spannung immer innerhalb sehr weiter Grenzen (zwischen 20 und 60 Volt). Schliesslich wurde so viel Widerstand aus dem Stromkreise ausgeschaltet, dass die Kathodenkohle in heftigstes Glühen gerieth und mehrfach mit Asbest frisch bewickelt werden musste. Es gingen dabei circa 40 Amp. durch die Schmelze hindurch. Abbrennen der Kathodenkohle beendigte die Elektrolyse, die im Ganzen $1^1/_2$ Stunde dauerte.

Beim Zerschlagen der Schmelze fand sich eine Metallkugel von etwa 3 g vor, ausserdem eine grosse Zahl kleinerer Kugeln von etwa 1 mm Durchmesser und kleiner. Die Schmelze war durch sehr fein vertheiltes Metall fast durch und durch schwarz gefärbt.

2. Versuch. Das von der ersten Schmelze zurückbleibende Material wurde aufs Sorgfältigste gesammelt und von Neuem auf Neodymchlorid verarbeitet. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, wobei reichlich Wasserstoffentwickelung auftrat, zeigte sich, dass ein grosser Theil des Materials in eine unlösliche, schuppig krystallinische, dunkel rosenrothe Substanz übergegangen war, welche durch Schlämmen gereinigt und analysirt wurde.

	Berechnet für NdOCl	Gefunden
Nd	73,60	73,90
Cl	17,94	18,43

Dieses Oxydchlorid musste durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht werden; ebenso das aus dem Metall entstandene Hydroxyd. Die Lösung muss mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag verglüht und das entstandene Oxyd von Neuem in Salzsäure gelöst werden; denn dampft man ohne vorherige Entfernung des bei der Elektrolyse zugesetzten Alkalichlorids ein, so lässt sich wegen der Leichtschmelzbarkeit der Neodymalkalidoppelchloride der Salmiak nicht abtreiben.

Zur Entfernung der Alkalichloride lag noch ein weiterer Grund vor.

Es war nämlich schon bei früheren Gelegenheiten die Beobachtung gemacht worden, dass ein Zusatz von Baryumchlorid zu den geschmolzenen Chloriden der Cermetalle die Leitfähigkeit der Schmelze herabdrückt und sich deren Temperatur beim Durchgange des Stromes in Folge dessen stark erhöht. Diese interessante Eigenschaft des Chlorbaryums wurde benutzt, um bei der zweiten Elektrolyse eine heissere Schmelze zu erzielen und so die Ausbeute an Metall zu erhöhen. Ein solcher Kunstgriff war nothwendig, weil, wie schon erwähnt, das reine Neodymchlorid leichter schmilzt und besser leitet als Cerchlorür, während auf der anderen Seite das metallische Neodym einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt als das Cer.

Beim zweiten Versuche wurde also nach Beginn der Elektrolyse von Zeit zu Zeit Chlorbaryum in kleinen Mengen (etwa 0,5 g) eingetragen, wodurch die Temperatur rapide steigt. Die vorher dunkle Schmelze wird kirschroth glühend und sehr dünnflüssig. Dabei sinkt die Stromstärke, so dass Widerstand ausgeschaltet werden muss. Um das Zusammenschmelzen des Metalles zu forciren, wurde bei diesem Versuche die Stromenergie soweit erhöht, als dieses bei den geringen Dimensionen des Tiegels (derselbe fasst nur 40 ccm) rathsam schien.

Einmal wurden 20 Minuten lang 56 Amp. und 25 Volt, also 1400 Watt, durchgeschickt, was allerdings wegen zu heftiger Chlorentwickelung aufgegeben werden musste. Der Schluss der Elektrolyse wurde mit 30—35 Amp. und 25—30 Volt durchgeführt. Die 9 mm dicke Kathode, die natürlich zu lebhaftestem Glühen sich erhitzte, war durch Asbestpackung sorgfältig geschützt worden. Das Abbrennen unter glänzender Lichtbogenerscheinung und das Zusammenschmelzen des Asbestes erfolgte nach $2^1/_2$ Stunden.

Bei diesem Versuche war natürlich der ganze Tiegelinhalt in lebhaftester Bewegung, wodurch fortwährend kleine Metalltheilchen nach der Anode hinaufgeschleudert wurden, wo sie verbrannten. Trotzdem fanden sich beim Zerschlagen der Schmelze sieben Metallkugeln im Gesammtgewicht von 14,5 g vor. Ausserdem befand sich darin eine grössere Zahl kleinerer Kügelchen und viel zerstäubtes Metall.

Das Neodym ähnelt dem Cer in vieler Beziehung, unterscheidet sich von demselben jedoch schon äusserlich durch seine Farbe; es ist rein silberweiss, besitzt lebhaften Metallglanz, während das Cer eisengrau ist. Die Härte ist grösser als beim Cer, auch liegt der Schmelzpunkt bedeutend höher. Es ist ductil und lässt sich zu Blech aushämmern. An der Luft hält es sich weniger gut als Cer, es bedeckt sich schon nach kürzester Zeit mit einer Oxydschicht, welche das Metall vor weiterer Einwirkung schützt, wenn jede Spur von Chlorneodym entfernt worden war. Unter Kalium-Natriumchlorid im Porzellantiegel lässt sich das Neodym nicht zusammenschmelzen, da es bei seinem Schmelzpunkte, der mit Hülfe des gewöhnlichen Gebläses kaum erreicht wird, mit dem Porzellan unter Bildung von schwarzem Silicid heftig reagirt. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heissem schneller angegriffen; fast alle Säuren, auch concentrirte und rauchende Salpetersäure, lösen es unter lebhafter Gasentwickelung auf. Kalilauge greift es selbst in der Wärme nicht an. Mit flüssigem Brom reagirt es lebhaft, mit Bromwasser langsam unter Bildung von Tri-

bromid. Mit Jod vereinigt es sich erst beim Erhitzen, und zwar unter Feuererscheinung. Dabei entsteht ein in Wasser unter Zischen lösliches weisses Jodid und ein in Wasser unlöslicher Körper, der beim Behandeln mit Salzsäure Jod abscheidet.

Ueber weitere Arbeiten, die im Gange sind, soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

V. Versuche zur Darstellung von Legirungen der Ceritmetalle unter einander und mit anderen Metallen.

Die oben beschriebenen beim Cer und Neodym verwendeten Versuchsanordnungen ergaben sich aus einer grösseren Reihe von Vorversuchen, welche nicht mit reinen Materialien, sondern mit den von den Fabriken zu billigen Preisen in den Handel gebrachten Mischoxyden ausgeführt wurden. Die Versuche mit den daraus dargestellten Mischmetallen sind noch nicht abgeschlossen und sollen später, namentlich mit Rücksicht auf eine mögliche Trennung der Ceritelemente durch Schmelzelektrolyse, fortgesetzt werden. Es sollen deshalb hier nur die wichtigsten derselben, auch solche, die ein negatives Resultat ergaben, kurz erwähnt werden.

Zunächst wurden einige Versuche mit sogenanntem „Didym-Natriumfluorid“ ausgeführt, welches von einer Fabrik geliefert worden war und von dieser eigens dargestellt wurde, um Metall daraus zu gewinnen. Dasselbe gab eine dünnflüssige Schmelze, wurde leicht elektrolysirt, es entstand aber kein Metall, sondern ein dunkelblauer Körper, der mit Wasser Wasserstoff entwickelte. In denselben waren schwarze Partikeln eingestreut, die mit Wasser merkwürdiger Weise Ammoniak entwickelten und aus Nitriden bestanden.

Die Herkunft des Stickstoffs erklärte sich, als die Doppelfluoride genauer untersucht wurden; dieselben enthielten nämlich Salpetersäure und waren offenbar dargestellt worden aus Nitraten, wobei auf Entfernung der Salpetersäure nicht genügende Sorgfalt verwendet worden war. Da später mit den

Chloriden günstigere Resultate erzielt wurden, so wurden die Versuche mit den Fluoriden aufgegeben, besonders wegen der immer beobachteten Bildung von Subfluoriden.

Sehr nahe liegt der Gedanke, die Ceritoxyde in geschmolzenem Kryolith aufzulösen und diese Lösung zu elektrolysiren, also die Cermetalle auf ähnliche Weise zu gewinnen, wie in der Technik das Aluminium dargestellt wird; diese benutzt ja vielfach Lösungen von Aluminiumoxyd in Kryolith. Ein Versuch zeigte in der That, dass die Kryolithschmelzen die Ceritoxyde in ziemlich grosser Menge aufzunehmen vermögen; deshalb wurden auch in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Man verfuhr dabei so, dass der Kryolith wie oben beschrieben zusammengeschmolzen, Mischoxyde resp. reines Cerdioxyd, in der Schmelze aufgelöst und während der ganzen Elektrolyse Oxyde nachgefüllt wurden. Dabei wurde auch einmal eine Eisenkathode verwendet. Die Versuche zeigten, dass die Methode nicht ganz aussichtslos ist; Metallkugeln wurden regelmässig erhalten, dieselben bestanden aber nicht aus reinen Ceritmetallen, sondern enthielten Aluminium und ausserdem Silicide. Die Anwesenheit der letzteren bemerkte man sofort beim Behandeln der Metallkugeln mit Salzsäure, wobei lebhafte Entwickelung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoffgas bemerkt wurde. Bei Verwendung einer Eisenkathode war auch Eisen in den Regulus mit hineingegangen. Ein so erhaltenes, eisengraues, glänzendes, sehr sprödes Metallkorn wurde analysirt; der Versuch war mit reinem Cerdioxyd durchgeführt worden.

Die Analyse ergab:

Si	9,44 pC.
Fe	15,43 pC.
Ce	41,81 pC.
Al	32,94 pC.

Das in dem Metall enthaltene Silicium rührte offenbar aus dem Handelskryolith her.

Das Ergebniss dieser Untersuchung lässt sich also dahin zusammenfassen, dass 1) die Verwendung einer Eisenkathode

unstatthaft ist, weil Eisen in das Metall übergeht; 2) Lösungen von Ceroxyden in reinem Kryolith bei der Elektrolyse voraussichtlich zur Darstellung von Legirungen der Cermetalle mit Aluminium sich eignen werden. Eingehende Versuche über diesen Gegenstand sind in Aussicht genommen. Der Kryolith muss frei von Silicaten (Gangart) sein, da sonst Silicidbildung unvermeidlich ist. Ob ein solcher Kryolith im Handel zu haben ist, ist sehr zu bezweifeln; das beste Mittel, geeigneten Kryolith zu gewinnen, dürfte die Elektrolyse selbst sein. Man arbeitet zunächst mit gewöhnlichem Kryolith, verwirft das erste Product und verwendet die nunmehr siliciumfreie Schmelze zu weiteren Versuchen.

Erwähnt sei noch, dass nach dem Lösen des Ceroxydes in Kryolith Benetzung der Anode auftritt, was bei reinem Kryolith bekanntlich nie beobachtet wird; vermuthlich tritt dasselbe bei Lösung von Aluminiumoxyd in Kryolith ein. Damit fällt die grosse Spannungsdifferenz zwischen Anode und Schmelze fort, man kann mit hohen Stromstärken arbeiten, also seine Stromquelle besser ausnutzen. Bei Anwendung eines etwa vier Mal so grossen Ofens, können mit Leichtigkeit Ströme von 80—140 Amp. ausgenutzt werden.

Versuche, Legirungen der Ceritmetalle mit Blei herzustellen, lieferten ebenfalls ein positives Resultat. Man verfuhr einfach so, dass man während der Elektrolyse der Mischchloride im kleinen Tiegel (Fig. 1) 10 g metallisches Blei in Stücken in die Schmelze hineinwarf. Es resultirten harte, sehr spröde, schön glänzende Legirungen, die indessen relativ wenig Blei enthielten. Nach Beendigung des Versuches war der grösste Theil des Bleies, etwa 75 pC., in der Schmelze verblasen und aufs Feinste vertheilt, sowie an der Anode zu Bleichlorid verbrannt. Diese Beobachtung stimmt überein mit den Resultaten von Lorenz und Helfenstein[3]), welche nachgewiesen haben, dass das Blei bei höherer Temperatur die Neigung hat, sich

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 255.

in der Schmelze sehr fein zu vertheilen, durch Strömungen von der Kathode zur Anode geführt zu werden und dort wieder zu verbrennen.

Eine längere Versuchsreihe hatte dann noch den Zweck, die günstigsten Bedingungen zu finden, unter denen Ceritmetallgemische aus den Mischchloriden abgeschieden werden.

Es wurden elektrolysirt reine Mischchloride, sowie Gemenge derselben mit Chlornatrium, Kalium-Natriumchlorid und Chlorbaryum. Auf diese Versuche näher einzugehen hat keinen Zweck, da die Resultate derselben beim Cer und Neodym beschrieben worden sind. Erwähnt soll hier nur noch werden, dass man aus dem gewöhnlichen Handelsgemisch, welches etwa zur Hälfte aus Cerdioxyd bestehen dürfte, die besten Resultate bei Anwendung möglichst hoher Temperaturen erhält, also in einem Schmelzgefässe mit halber Kühlung (Fig. 5) und bei Zusatz von höchstens 5—10 pC. Chlorbaryum.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Mischmetalle war höher als der des Cers. Die Metalle waren hart, sehr geschmeidig, eisengrau und verhielten sich gegen Reagentien ganz ähnlich wie das reine Cer.

VI. Apparat zur Darstellung grösserer Mengen der Ceritmetalle.

Zu eingehenden physikalischen und chemischen Untersuchungen der reinen Metalle sind eine Anzahl von Vorversuchen nothwendig, welche der Materialersparniss halber nicht an dem reinen sehr kostbaren Material, sondern an den leichter zugänglichen Mischmetallen, also Legirungen von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym angestellt wurden. Es erschien daher wünschenswerth, diese Legirungen in grösserem Maassstabe herzustellen, als dies mittelst des kleinen, vorher (Seite 13) beschriebenen Oefchens möglich war. Es wurde daher ein grösserer Ofen construirt, der zu seiner Handhabung allerdings einiges Geschick erfordert, aber vorzügliche Resultate ergiebt.

Derselbe ist in Tafel II und III abgebildet. Fig. 6 stellt einen Querschnitt, Fig. 7 einen Schnitt durch die Ebene der Kohlenstäbe C, C_1, Fig. 8 eine Vorderansicht dar, während in der perspectivischen Ansicht auf Tafel III der Apparat in Betrieb abgebildet ist. Der Schmelzraum ist hier oval gestaltet, die kleine Axe ist 7, die grosse 11 cm lang, während die Höhe 7 cm beträgt. Der Ofen ist in seiner ganzen Höhe kühlbar und durch die Halter a, b an der Stange c befestigt, an welchen auch die Halter g und k für Kathode und Anode angeschraubt sind. Letztere kann durch Drehen von u auf- und abbewegt werden. Wesentlich für den Apparat ist eine Vorrichtung, die Schmelze in der Nähe der Kathode auf genügend hoher Temperatur zu halten. Dies wird erreicht mit Hülfe zweier Widerstandsstäbchen w_1 und w_2, welchen durch zwei parallel geschaltete Kohlenpaare C und C_1 ein Wechselstrom zugeführt wird. Wechselstromerhitzung wurde gewählt, um eine Elektrolyse an den Enden der Kohlen C und C_1 zu vermeiden, welche bei Anwendung von Gleichstrom zweifellos eingetreten wäre und den Schmelzprocess gestört hätte. Die Glühstäbe w_1 und w_2 wurden in die Kohlen C und C_1 fest und gut leitend eingekittet; letztere stecken in der eisernen Fassung F, deren Träger in dem Rohre G in beliebiger Höhe festgestellt werden können. Die Stromzuleitung erfolgt bei den mit $\underline{+}$ und $\overline{+}$ bezeichneten Klemmen. Die Kathode K, ebenso wie die Wechselstromkohlen C und C_1 sind mit Hülfe von Asbestschnur, resp. Asbestpapier, gegen ihre entsprechenden Hülsen isolirt. H ist ein schweres Eichenbrett, auf dem die Träger G montirt sind.

Erwähnt sei noch, dass an dem Ofen auch eine Abstichvorrichtung angebracht ist, dieselbe aber bislang noch nicht benutzt wurde.

Um diesen Wechselstromofen, wie der Apparat kurz benannt sein möge, zu probiren, wurde zuerst eine Aluminiumdarstellung in demselben ausgeführt. Der Schmelzraum wurde mit Kryolithpulver gefüllt und gleichzeitig der Gleichstrom und der Wechselstrom eingeschaltet. Alle drei Kohlenstäbchen waren

5 mm dick und 25 mm lang, die Anodenkohle hatte einen Durchmesser von 40 mm, die Kathode von 30 mm, während die Kohlen für den Wechselstrom 15 mm dick waren. In dem ohne Elektroden 400 ccm fassenden Tiegelraume konnten 700 g Kryolith eingeschmolzen werden. Die Stromverhältnisse während des Einschmelzens waren:

Gleichstrom 75 Amp. und 10 Volt,
Wechselstrom 80 Amp. und 8 Volt.

Das Einschmelzen ging sehr gut von statten, nur musste zuletzt eine auf der Oberfläche der Schmelze entstandene Kruste durch Aufstreuen von Kalium-Natriumchlorid, das den Schmelzpunkt stark heruntersetzt, entfernt werden. Nach etwa 20 Minuten war das Gefäss mit einer durchsichtigen, klaren Schmelze gefüllt, in welcher man die stark leuchtenden Wechselstromglühstäbchen deutlich wahrnehmen konnte. Das Gleichstromglühstäbchen wurde sodann entfernt und die Elektrolyse mit einem Strome von 20 Amp. und 50 Volt begonnen. Nach dem Eintragen von weiterem Material stieg die Stromstärke auf 25 Amp., um sich dann im Verlauf der Elektrolyse zwischen 20 und 32 Amp. zu halten, je nach der Stellung der Anode. Die Spannung wurde allmählich auf 60—65 Volt gesteigert.

Die Elektrolyse verlief *ausserordentlich* ruhig und ohne jeden Zwischenfall, nach $4^1/_2$ Stunden wurde der Strom unterbrochen und nach erfolgter Abkühlung die Schmelze aus dem Gefäss herausgestossen. Um letzteres bequemer bewerkstelligen zu können, muss man die Wechselstromkohlen entfernen, eventuell auf der Drehbank aus der Schmelze herausbohren. Beim Zerschlagen des rein weissen Tiegelinhaltes fanden sich zwei grosse Aluminiumkugeln vor, welche sich an den, den Wechselstromstäbchen zugekehrten Stellen der Kathode abgeschieden hatten. Ihr Gewicht betrug 23 g, ausserdem waren in der Schmelze eingesprengt noch zehn kleinere Kugeln von etwa 2—4 mm Durchmesser und 2 g Gewicht vorhanden. Nach dem Laboratoriumsjournal waren 91 Amp.-Stunden aufgewendet wor-

den, so dass im Ganzen 82,2 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden.

Die Hauptsache war nun, zu untersuchen, ob der Ofen sich auch zur Darstellung der Ceritmetalle eignet und es wurden zu diesem Zwecke die Mischchloride aus dem Monazit elektrolysirt, welche die bekannte Zusammensetzung hatten.

Das Einschmelzen geschah genau in der gleichen Weise wie beim Kryolith; nach 27 Minuten konnte das Gleichstromstäbchen entfernt werden. Die Messapparate zeigten bei Beginn der Elektrolyse eine Stromstärke von 105 Amp. und eine Spannung von 15 Volt an. Erstere wurde nach Verlauf einer Viertelstunde auf 125 Amp. erhöht, wobei die Spannung auf etwa zehn Volt zurückging. Bei der ausserordentlichen Chlorentwickelung trat bald Blasen- und Krustenbildung ein, und die letztere konnte durch Aufstreuen kleiner Mengen von Kalium-Natriumchlorid leicht entfernt werden. Leider passirte nach $1^1/_2$ Stunde der Unfall, dass zwei Kohlenstäbe des Widerstandes verbrannten, so dass derselbe ganz ausgeschalten werden musste und die Stromstärke nur noch mit Hülfe des Nebenschlussregulators auf constanter Höhe erhalten werden konnte. Dies hatte nun aber zur Folge, dass wegen der geringen Spannung auf dem Commutator der Dynamo kein neutraler Punkt mehr vorhanden war und starkes Feuern eintrat, was bekanntlich ein Abbrennen der Bürsten und schnelle Abnutzung des Commutators zur Folge hat. Wenn man die Elektrolyse nicht unterbrechen wollte, so blieb nur ein einziges Mittel übrig, nämlich den inneren Widerstand der Schmelze zu erhöhen. Dies wurde erreicht durch Zusatz von Chlorbaryum und zwar wurden auf die 1,15 kg Mischchloride, welche in dem Tiegel eingeschmolzen waren, zunächst 55 g völlig entwässertes Baryumchlorid nachgetragen. Der Erfolg war der gewünschte: sofort trat zwischen Anode und Schmelze ein starkes Spannungsgefälle ein, was sich durch kleine Lichtbogen und das „Singen“ der Anode bemerkbar machte. Das Voltmeter stieg auf 33 Volt. Nach kurzer Zeit wurde die Spannung durch Eintragen von weiteren 10 g

Chlorbaryum auf 42 Volt erhöht, bei welchen es während der weiteren, noch vier Stunden dauernden Elektrolyse verblieb. Im Anfange ging die Stromstärke auf 60 Amp. zurück, wurde jedoch durch langsames Einsenken der Anode auf 85 Amp. erhöht. In dem Maasse, wie durch Heraufziehen der Anode wegen Kurzschlussgefahr die Anodenberührungsfläche kleiner wurde, sank natürlich die Stromstärke und zwar schliesslich bis auf 55 Amp., während die Spannung, wie gesagt, sehr constant blieb.

Die Wechselstromglühstäbchen wurden während der ganzen $6^1/_4$ Stunden langen Dauer der Elektrolyse nicht verändert, was daraus hervorging, dass sich der Strom constant auf 98 Amp. und 8 Volt hielt. Es sei hier nochmals auf die ausgezeichneten Dienste hingewiesen, welche die Eigenschaften des Chlorbaryums bei der Elektrolyse der Ceritchloride leisten. Es ist in der That frappant, wie man durch Zusatz geringer Mengen dieses Salzes Spannung und Stromstärke variiren kann. Bei starkem Schäumen und Spritzen, wie dasselbe ohne erkennbare Ursache manchmal auftritt, braucht man nur einige Messerspitzen voll Chlorbaryum an der Anode in den Elektrolyten einzustreuen, um sofort in Folge Erhöhung der Spannungsdifferenz die Zersetzung in ruhigere Bahnen zu lenken. Wenn man das Chlorbaryum ganz vorsichtig einträgt, so erreicht man leicht einen Punkt, an dem innerhalb kurzer Zeiträume die Spannung stark schwankt, was sich durch schnelles Hinundherpendeln der Ampèremeternadel kenntlich macht. Diesen Punkt kann man, wenn man will, stundenlang dadurch festhalten, dass man immer abwechselnd Mischchloride und dann wieder einige Körnchen Chlorbaryum einwirft. Die Erscheinung scheint darin ihren Grund zu haben, dass eine wenig Chlorbaryum enthaltende Schmelze die Anode nicht benetzt, während die nur mit Chloralkali versetzten geschmolzenen Ceritchloride die Anode wie Wasser benetzen. Auf die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Metalles hat der Chlorbaryumzusatz gar keinen Einfluss; es ist darin keine Spur von metallischem Baryum nachweisbar.

Nach $6^1/_4$ Stunden war das metallisch leitende Product der Elektrolyse soweit im Tiegel emporgewachsen, dass dicht unter der Oberfläche Kurzschluss eintrat. Es wurde nun der Strom unterbrochen, abgekühlt und der Apparat auseinandergenommen. Es fand sich ein einziger, schöner Regulus von 170 g Gewicht vor, was gewiss für die Brauchbarkeit des Apparates spricht. Nur durch die Wechselstromheizung konnte dieser Erfolg erzielt werden, denn bei früheren Versuchen, die in einem gleichgrossen Tiegel aber ohne Erhitzungsvorrichtung ausgeführt wurden, wurde niemals auch nur die kleinste Spur geschmolzenen Metalls erhalten. Es zeigt dies wieder wie wichtig es ist, in der Umgebung der Kathode eine hohe Temperatur zu haben, und die an manchen käuflichen Apparaten angebrachten Vorrichtungen zum Kühlen der Kathode sind also bei Versuchen, wie hier beschrieben, zwecklos.

Die Stromausbeute war nicht glänzend. Bei 280 aufgewendeten Ampèrestunden und 170 g Metall beträgt dieselbe 35,7 pC., während in demselben Apparate beim Aluminium 82,2 pC. erzielt wurden. Es liegt dies an der Convectionselektrolyse, die in Folge von Verstäubung von Metall in der Schmelze bei den Cermetallen immer eintritt. In dieser Beziehung scheinen die verschiedenen Metalle sich sehr verschiedenartig zu verhalten. Beim Blei tritt die Erscheinung nach den Versuchen von Lorenz und nach meinen eigenen Erfahrungen in sehr grossem Maassstabe auf, beim Aluminium fast gar nicht. Die Cermetalle halten zwischen jenen beiden die Mitte. Scheinbar wird ein Metall in der Schmelze um so leichter „verblasen", je weicher es ist.

VII. Gewinnung des Cer- und Neodymmaterials für die Elektrolysen.

a. Aufschliessung unlöslicher Oxyde und Phosphate.

Obwohl in den letzten Jahren in den wissenschaftlichen Laboratorien viel über die Ceritmetalle gearbeitet worden ist, so fehlt es doch immer noch an einer bequemen Methode zum

Aufschliessen der Rohoxyde, des Cerdioxydes, sowie der Phosphate der Ceriterden. Dieser Mangel machte sich besonders fühlbar, weil zu den hier beschriebenen Arbeiten sehr grosse Quantitäten nöthig waren und speciell die Herstellung der wasserfreien Chloride im Anfange grosse Schwierigkeiten bereitete.

Das reine Cermaterial lag zum grössten Theile in Form von Cerdioxyd vor; wie lästig es ist, diese Substanz in das Chlorür überzuführen, weiss Jeder, der sich mit dem Cer beschäftigt hat. Von Salpetersäure wird die Substanz nicht angegriffen, ebensowenig von Salzsäure; handelt es sich darum, kleinere Quantitäten etwa zum Zweck der Analyse in Salzsäure zu lösen, so kann man sich durch Zusatz von Jodkalium helfen, dasselbe bewirkt beim Eindampfen glatte Lösung unter Jodabscheidung. Für grössere Versuche ist die Methode natürlich nicht anwendbar, weil sie zu theuer ist und dabei zuviel Alkalichlorid in die Lösung geht. Der einzige Ausweg war das Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Reduction mit Alkohol, Zersetzen des gewonnenen Cerosulfates durch tagelanges Digeriren mit Sodalösung und Auflösen der aufs sorgfältigste ausgewaschenen Carbonate in Salzsäure. Die Schwefelsäure muss dabei völlig entfernt sein, da die geringste Menge Sulfat die Elektrolyse aufs Empfindlichste stört. Bunsen hat bei seinen Versuchen deshalb die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Die verwendeten Rohoxyde waren nur insoweit in Salzsäure löslich, als sie aus Cerit stammten. Das aus den Abfällen der Thoriumfabrikation herrührende billige Material löste sich in Salzsäure gar nicht, in concentrirter Salpetersäure nur unvollkommen nach wiederholtem Eindampfen. Dies hatte seinen Grund hauptsächlich darin, dass es noch ziemlich phosphorsäurehaltig war, was bei der grossen Billigkeit nicht zu verwundern ist, da jene Präparate alle aus stark phosphathaltigen Laugen gewonnen werden. Reinere Präparate sind zwar im Handel, aber sehr theuer. Die Entfernung der Phosphorsäure, welche vor der Elektrolyse unbedingt vollständig durchgeführt werden muss, ist

begreiflicherweise noch viel umständlicher, als diejenige der Schwefelsäure; dazu kommt noch, dass es ziemlich zeitraubend und gar nicht leicht ist, die stark sauren Nitratlösungen in reine Chloridlösungen überzuführen.

All diesen Uebelständen kann man nun dadurch aus dem Wege gehen, dass man die unlöslichen Oxyd- und Phosphatgemische zunächst in Carbide überführt, ein Verfahren, das die besten Resultate liefert und überall da, wo die nöthigen Energiequellen vorhanden sind, sehr bequem ausführbar ist. Die Phosphate werden bei der elektrischen Schmelzung mit Kohle zum grössten Theile in Carbide, zum Theil auch in Phosphide verwandelt; letztere zersetzen sich beim Behandeln mit Säuren glatt in Salz und Phosphorwasserstoff. Die Lösungen enthalten niemals Phosphorsäure, so dass diese durch das elektrische Schmelzverfahren sicher und vollständig entfernt wird.

Der zur Erhitzung verwendete elektrische Ofen wurde in seiner Construction möglichst einfach gewählt. Derselbe bestand eigentlich aus weiter nichts als einem guten, etwa $^3/_4$ Liter fassenden Graphittiegel, in welchem eine Kohlenelektrode von 40 mm Durchmesser bequem auf- und abgeführt werden konnte. Zu diesem Zwecke war die letztere in einer ähnlichen Führung angebracht, wie sie auch zur Auf- und Abbewegung der Anode bei den Elektrolysen in dem zuletzt beschriebenen grossen Ofen diente. Die Kurbel befand sich 30 cm seitwärts vom Tiegel.

Dieser letztere muss aus bestem Graphitmaterial hergestellt sein. Es eignen sich durchaus nicht alle im Handel befindlichen Tiegel zu diesem Zwecke. Manche haben die Eigenschaft, bei der hohen Temperatur der elektrischen Schmelze zu zerbröckeln.

Um den Tiegel, der als Kathode diente, bequem in den Stromkreis einschalten zu können, wurde derselbe mit einem gut leitenden, aus gepulverter Retortenkohle und Zuckersyrup bestehenden Kitt auf eine 25 cm lange, 18 cm breite und 2 cm dicke Kohlenplatte aufgekittet, die ihrerseits durch eine Fassung mit Klemme mit dem Kabel verbunden werden konnte. Die

Platte mit dem Tiegel wurde auf Chamotteziegel gestellt, bis zur Höhe des Tiegels mit Chamottesteinen umbaut und der Zwischenraum zwischen diesen und dem Tiegel mit zerstossener Chamotte ausgefüllt, wie aus der Zeichnung der Tafel IV ersichtlich ist. An dem Anodenträger ist ein Gegengewicht *P* aus Blei angebracht, welches bestimmt ist, die Anodenkohle auszubalanciren und beim Drehen der Schraube eine gleichmässige Bewegung zu gewährleisten.

Im hiesigen Laboratorium wird nur mit dieser denkbarst einfachen und billigen Vorrichtung gearbeitet und wird derselben der Vorzug vor allen den mehr oder weniger complicirten Apparaten gegeben, welche in den Handel gebracht werden. Es mögen sich dieselben wohl zu kleinen Vorlesungsversuchen und zum Aufstellen in Modellsammlungen recht gut eignen, aber wenn man versucht, Präparate in grösseren Mengen damit darzustellen, so macht man sehr bald die Erfahrung, dass sie viel zu complicirt sind. Einige davon haben die Schraubenvorrichtung zur Regulirung des Lichtbogens gerade *über* dem Tiegel, was natürlich zur Folge hat, dass der ganze Regulirungsapparat in kürzester Zeit glühend wird und versagt. Den Schmelztiegel mit einem Eisenmantel oder Nachfülltrichter zu versehen oder einen Schornstein anzubringen, um das Kohlenoxyd abzusaugen, hat gar keinen Zweck. Letzteres verbrennt einfach zu Kohlensäure und wenn man auch nur ein Kilo Carbid zusammenschmilzt, so werden alle in der Nähe befindlichen, nicht sehr massiven Eisentheile, insbesondere die über dem Tiegel angebrachten, so heiss, dass sie schmelzen oder wenigstens sich verbiegen.

Von den Praktikanten des elektrochemischen Laboratoriums sind mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung die meisten der von Moissan beschriebenen Carbide, auch Uran-, Bor- und Thorcarbid, sowie metallisches Chrom, Ferrochrom und ähnliche Präparate mit bestem Erfolge dargestellt worden.

Eine Verunreinigung der Materialien durch das Tiegelmaterial hat man nicht zu befürchten, da die Schmelzung sich

nicht bis an die Tiegelwand erstreckt, wenn die Anodenkohle gut centrisch angebracht ist. Uebrigens sind auch im Handel Tiegel aus aschenfreier, sehr reiner Kohle zu haben, die, wenn es sich um werthvolle Materialien handelt, an Stelle der Graphittiegel verwendet werden können. Ein guter Tiegel muss eine ganze Reihe, mindestens acht bis zehn Schmelzen aushalten und ein Zerspringen der Kathodenplatte ist mir bei zahlreichen Versuchen noch nicht passirt. Kühlvorrichtungen, wie sie vorgeschlagen sind, waren deshalb zwecklos.

War Cerdioxyd in Chlorid zu verwandeln, so verfuhr man demnach folgendermassen: 1 kg des scharf getrockneten Dioxydes wurde mit 280 g besten aschenfreien Kohlenpulvers vermengt, wie es zur Herstellung der Elektrodenkohlen dient und von der Firma Dr. Albert Lessing in Nürnberg geliefert wird.

Sodann wird die Anodenkohle soweit in den Graphittiegel eingesenkt, dass Berührung entsteht und ein Lichtbogen von etwa 110 Amp. und 30 Volt erzeugt und nun zunächst in ganz kleinen Portionen das zu schmelzende Gemenge mit Hülfe eines Löffels vorsichtig eingestreut und etwa zehn Minuten lang zum Vorwärmen so fortoperirt. Ist der Tiegel unten weissglühend geworden, so kann man grössere Portionen, etwa einen Theelöffel voll, in kurzen Zwischenräumen nachtragen, wobei darauf zu achten ist, dass man das Material möglichst gleichmässig um die negative Elektrode herum vertheilt. Eine zweite Person, welche die Regulirkurbel bedient und beständig das Ampèremeter im Auge behält, hat dafür zu sorgen, dass Stromstärke und Spannung constant bleiben. Man fährt nun mit dem Eintragen unter fortwährendem Reguliren des Lichtbogens fort, bis der Tiegel bis zum oberen Rande mit geschmolzenem Carbid gefüllt ist. Der Process des Schmelzens nimmt bei geschicktem Manipuliren etwa 1—$1^1/_4$ Stunde pro 1 kg Material in Anspruch, so dass, wenn man Reservekohlenplatten besitzt, 4—5 kg Oxyde in einem Tage aufgeschlossen werden können. Dann zieht man die Anodenkohle in die Höhe und bedeckt

den Tiegel und das Carbid mit einer Schicht Kohlenpulver, um Verbrennung des Carbides zu vermeiden.

Selbstverständlich ist es, dass man bei einem solchen Versuche die Augen durch dunkle Brillen schützen muss und für gute Ventilation zu sorgen hat. Die ausgestrahlte Hitze ist natürlich sehr intensiv, denn das den Tiegel umgebende Chamottepulver wird bis zu einer Entfernung von 3 cm noch weissglühend und backt häufig am Tiegel fest.

Man lässt nun erkalten, was etwa 12 Stunden dauert; will man den Tiegel öfter benutzen, so muss man ihn, des langsamen Abkühlens halber, in seiner Chamotteumhüllung stehen lassen.

Beim Umkehren fällt das Carbid meist von selbst aus dem Tiegel heraus, da es nur am Boden an demselben angeschmolzen und sonst von der Wandung durch eine etwa 1 cm dicke Schicht aus ungeschmolzener Mischung getrennt ist, welche man für einen späteren Versuch aufhebt.

Die so erhaltene Schmelze besteht zum grössten Theile aus einer schweren, prächtig goldglänzenden, krystallisirten Masse, welche sehr leicht verbrennt, beim Anschlagen mit dem Hammer stark funkt und das bereits von Moissan[4]) beschriebene und analysirte Cercarbid, CeC_2, darstellt. Sie ist stets von Graphit durchsetzt, welcher bei Behandlung mit Salzsäure zurückbleibt und unter dem Mikroskope sich als auffallend gut krystallisirt erweist; er besteht aus sechsseitigen, meist zu grösseren Aggregaten verwachsenen Blättchen, welche deutlich scharfe Kanten und Spaltrisse zeigen. Beim Behandeln mit Wasser und noch leichter mit Salzsäure wird die Substanz unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen gelöst; es entstehen dabei feste, flüssige und gasförmige Körper. Die letztereren wurden analysirt und ergaben auf 15,92 pC. Aethylen, 84,08 pC. Acetylen; wie man sieht, ist die Menge des letzteren auffallend gross, denn man sollte nach der Formel:

$$2\,CeC_2 + 6\,HCl = 2\,CeCl_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

[4]) Compt. rend. **122**, 357.

gleiche Volumen der beiden Gase erwarten. Die Frage bedarf noch der Aufklärung, ebenso sind die erwähnten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe, die allerdings nur in geringer Menge entstehen, noch näher zu untersuchen. Sie wurden aus der nach Behandeln der Carbidschmelze mit Salzsäure zurückbleibenden Lösung durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Die flüssigen Antheile addiren Brom, sind also ungesättigte Körper; auch werden sie nach Aufschütteln in Sodalösung beim Behandeln mit Permanganat oxydirt. Die erhaltenen festen Körper bestanden aus bräunlichgelben, runden Körnchen, von welchen eine zu kleine Quantität vorlag, so dass sie nicht weiter untersucht werden konnten.

Uebrigens ist zu vermuthen, dass ausser dem beschriebenen, goldglänzenden Cercarbid noch ein zweites, kohlenstoffärmeres existirt; und zwar aus folgenden Gründen. Mehrfach wurde diese Substanz im Flammenbogen mit Cerdioxyd zusammengeschmolzen, in der Hoffnung, auf diese Weise metallisches Cer zu erhalten. Dieses entsteht dabei nicht, wohl aber bekommt man eine röthlichbraun gefärbte, nicht metallisch glänzende Masse, welche kohlenstoffhaltig ist und beim Behandeln mit Salzsäure zerfällt. Dabei bleibt etwas Cerdioxyd zurück, allein der grösste Theil geht in Lösung und es entsteht ein mit nichtleuchtender Flamme brennendes Gas, das hauptsächlich aus Methan bestehen dürfte. Von dem prachtvoll glänzenden CeC_2 war in der Schmelze bestimmt nichts mehr vorhanden. Die Frage nach der Zusammensetzung der Cercarbide bedarf also noch näherer Untersuchung.

Nachdem man das Cercarbid mit *möglichst* wenig Salzsäure in Lösung gebracht und filtrirt hat, muss man zunächst das Eisen entfernen, welches bei der Operation des Schmelzens sich fast immer in geringer Menge der Substanz beimengt. Zu diesem Zwecke wurde mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt und dann in die Flüssigkeit, die auf ein Liter ungefähr 120 g Cerchlorür enthielt, mit Hülfe eines Dampfstromes so lange sehr verdünnte, ganz fein zertheilte Ammoniakflüssigkeit eingeblasen, bis eine

filtrirte Probe keine Eisenreaction mehr gab. Vorher ist mit Bromwasser das Eisen in die Ferriform überzuführen; man kann es auf diese Weise mit ganz geringem Verluste an Material völlig entfernen. Die filtrirte, farblose Flüssigkeit wurde mit soviel Salmiak versetzt, als die Menge des angewendeten Carbides betrug, auf dem Gasofen eingedampft und schliesslich unter Umrühren getrocknet. Dann wird das Gemenge in kleinen Portionen von 50—100 g in einer grossen Platinschale ebenfalls wieder unter beständigem Rühren auf dunkle Rothgluth erhitzt, wobei der Salmiak in dicken Nebeln entweicht; schliesslich erhält man das Cerchlorür in Form eines rein weissen, zarten Pulvers, das sich beim Rühren in der Schale fast wie eine Flüssigkeit bewegt und welches man niemals an der Luft darf erkalten lassen, sondern noch heiss in Rundkolben einfüllen muss, in denen es durch mit Phosphorpentoxydröhren versehene Stopfen vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit geschützt wird.

b. Das Neodymmaterial.

Das zur Herstellung von Neodymmetall verwendete wasserfreie Neodymchlorid wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Cerchlorür, nur fällt das Aufschliessen im elektrischen Ofen fort, weil das Neodymoxyd sich in Salzsäure leicht auflöst. Ueber die Eigenschaften des wasserfreien Neodymchlorides haben schon früher Muthmann und Stützel[5]) berichtet; neuerdings ist dasselbe noch einmal von Camille Matignon[6]) beschrieben worden.

Ueber die Reindarstellung des Neodymmateriales, wofür R. Böhm im hiesigen Laboratorium die Vorarbeiten durchgeführt hat, soll hier nur kurz berichtet werden.

Nachdem aus dem cerfreien Producte durch Umkrystallisiren der Ammoniumdoppelnitrate ein Theil des Lanthans und Praseodyms in der üblichen Weise entfernt worden war, wurde

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3413 (1899).

[6]) Compt. rend. **133**, 289 (1901).

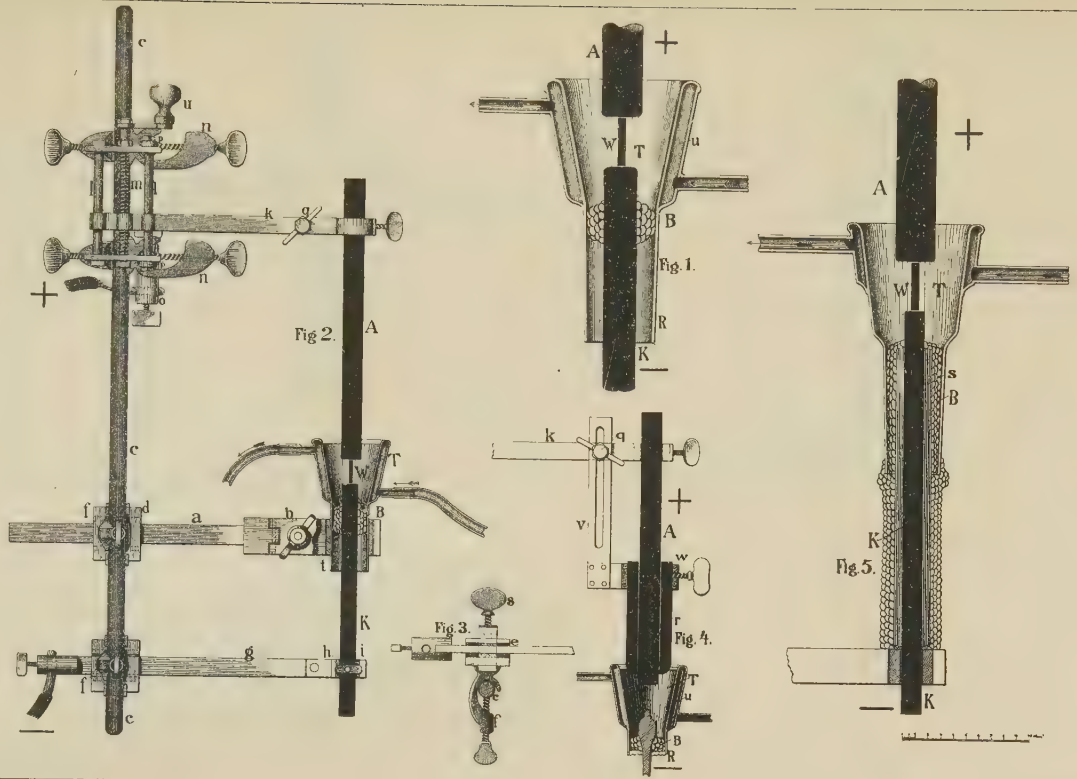
zunächst mit Hülfe des Bunsen'schen Sulfatverfahrens nach Möglichkeit der Rest des Lanthans eliminirt. Das Material enthielt sodann noch etwas Praseodym und grosse Mengen von Erden der Yttriumgruppe. Beide Verunreinigungen konnten zum allergrössten Theile mit Hülfe der von Muthmann und Böhm[7]) beschriebenen Chromatmethode herausgebracht werden. Es fallen zuerst praseodymreiche, dann neodymreiche Fractionen, zum Schlusse die Yttererden. Das Neodym reichert sich also in den Mittelfractionen an; ausgeführt wurden 55 Chromsäurefractionen, entsprechend etwa 800 Niederschlägen. Diese Behandlung mit Chromsäure setzte man fort, bis etwa 300 g fast praseodymfreies Material vorhanden war, das aber immer noch nicht unbedeutende Mengen von Gadolinium, Yttrium, Erbium und Terbium enthielt. Zur Entfernung dieser Yttererden wurde das bekannte Kaliumsulfatverfahren benutzt und zum Schlusse wurde noch, um ganz sicher zu gehen, nach zwei Methoden weiter fractionirt: Fällen der Oxalate aus stark salzsaurer Lösung, wobei die farblosen Yttererden in Lösung bleiben, und zuletzt Auftheilung des Materials in 79 Portionen durch achtmaliges Fractioniren mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Dabei fallen der Reihenfolge nach farblose Yttererden, Terbium, Erbium, Samarium, Neodym und Praseodym. Diejenigen Fractionen, welche vollkommen identische Spectren zeigten, wurden vereinigt und ein kleiner Theil durch Nitratabtreibung in 13 Theile getheilt. Die erste und letzte Fraction erwiesen sich als identisch, was den Beweis für die Reinheit des Neodyms ergab.

Das so erhaltene Material gab ein Oxyd von rein graublauer Farbe ohne einen Stich ins Gelbe oder Rothe, wie ihn diejenigen Präparate zu zeigen pflegen, welche noch Spuren von schweren Yttererden oder Praseodym enthalten. Das Spectrum entsprach genau dem von Schottländer[8]) beschriebenen;

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 42—49.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 569.

namentlich trat auch die Linie λ 468,9 ausserordentlich scharf und deutlich hervor, ebenfalls ein Beweis für die grosse Reinheit des Materials. Da im Anschluss an eine Atomgewichtsbestimmung in Kürze Näheres über die Verbindungen des Neodyms berichtet werden soll, so beschränke ich mich jetzt auf obige kurze Angaben.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.



Lith. v. HUBERT KÖHLER, MÜNCHEN.

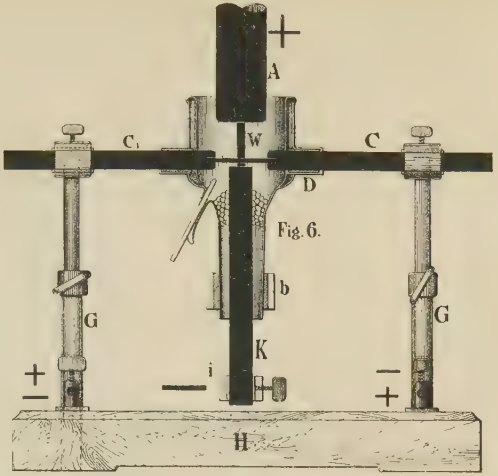


Fig. 6.

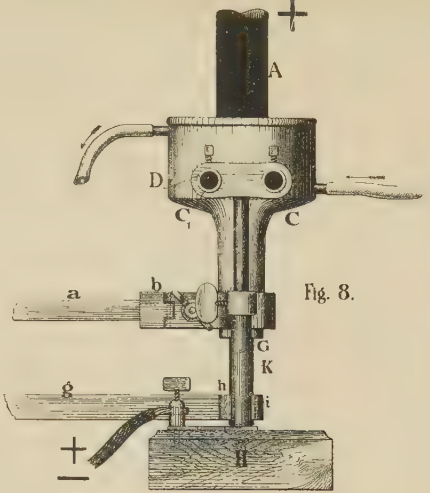


Fig. 8.

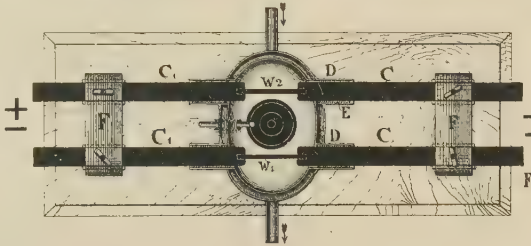
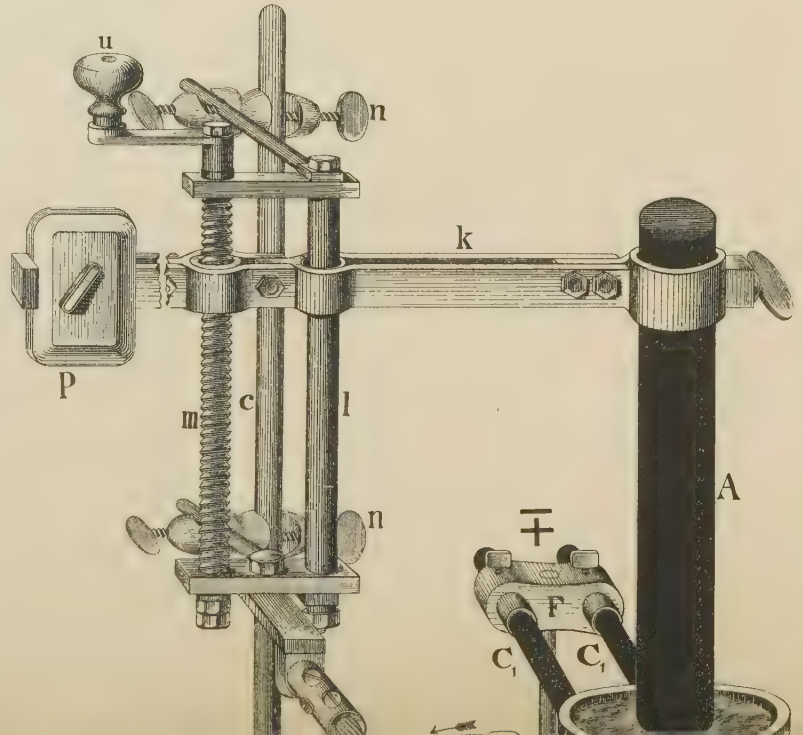
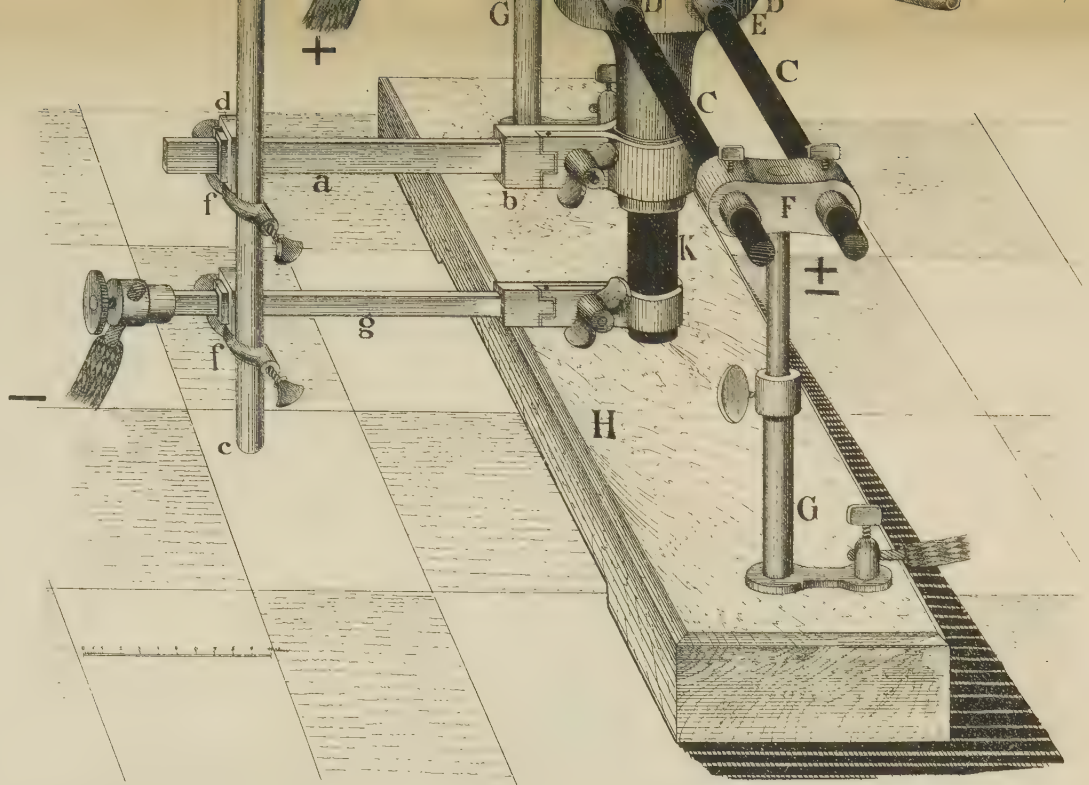


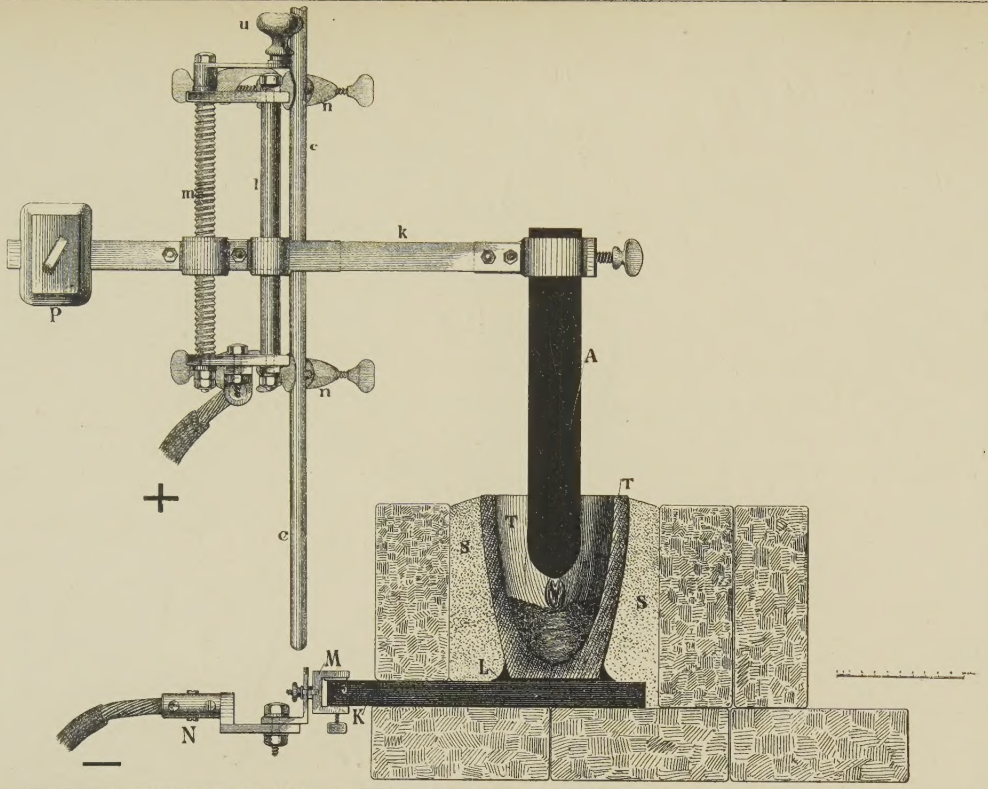
Fig. 7.

LITH. v. HUBERT KÖHLER, MÜNCHEN


u
n
k
P
m
c
l
n
A
F
C1
C1



LITH. v. HUBERT KÖHLER, MÜNCHEN



LITH. v. HUBERT KÖHLER, MÜNCHEN.